IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

HATTORI, Takayuki et al. Conf.: Applicant:

Unknown

Appl. No.:

10/720,281

Group:

Unknown

Filed:

November 25, 2003

Examiner: Unassigned

For:

CONDUCTIVE APPARATUS

MEMBER FOR IMAGE-FORMING

LETTER

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450 January 8, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

Country	Application No.	Filed
Japan	2002-344366	November 27, 2002
Japan	2003-038820	February 17, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

Andrew D. Meikle, #32,868

P.O. Box 747

ADM/jeb 2927-0163P

(703) 205-8000

Falls Church, VA 22040-0747

Attachment(s)

(Rev. 09/30/03)

10/720,281 2927-0163P

日本国特許 JAPAN PATENT OFFICE

T Birch Stewart KNasch → Birch, LLP 703 205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年11月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-344366

[ST.10/C]:

[JP2002-344366]

出 願 人
Applicant(s):

住友ゴム工業株式会社

2003年 3月24日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 人和信一體配

特2002-344366

【書類名】

特許願

【整理番号】

14376

【提出日】

平成14年11月27日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G03G 15/02

G03G 15/16

C08L101/12

C08F 8/00

【発明の名称】

画像形成装置用の導電性部材、画像形成装置用の導電性

部材の製造方法および画像形成装置

【請求項の数】

19

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴムエ

業株式会社内

【氏名】

服部 高幸

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴムエ

業株式会社内

【氏名】

寺川 克美

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴムエ

業株式会社内

【氏名】

上坂 憲市

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴムエ

業株式会社内

【氏名】

越智 淳

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴムエ

特2002-344366

業株式会社内

【氏名】

紀 擁軍

【特許出願人】

【識別番号】

000183233

【氏名又は名称】

住友ゴム工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100072660

【弁理士】

【氏名又は名称】

大和田 和美

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

045034

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9814053

【その他】

なお、図面の中、図3、7、8、はカラー付であるから 、図3、7、8の見本は物件提出書で、写真は上申書で 別途に提出します。見本と写真との二者択一が審査、権 利解釈その他において、必要であれば、見本を選択しま

す。

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成装置用の導電性部材、画像形成装置用の導電性部材の 製造方法および画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン導電性添加塩を含む導電性ポリマー組成物から形成した導電層を備えた導電性ローラおよび導電性ベルトを含む画像形成装置用の導電性部材であって、

上記導電層は、連続相と1相または2相以上の非連続相とからなり、該連続相と非連続相とが海ー島構造を呈し、上記非連続相の少なくとも1相は、陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させた第1非連続相とし、該第1非連続相を構成するポリマーは上記連続相を構成するポリマーよりも上記陽イオンと陰イオンに解離可能な塩との親和性を高くしており、また、印加電圧100Vのもとで測定したJIS K6911に記載の体積抵抗率が10^{10.0} [Ω·cm]未満である上記ポリマー組成物から形成していることを特徴とする画像形成装置用の導電性部材。

【請求項2】 上記陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させた上記第 1 非連続相を構成するポリマーの体積抵抗率をR1、上記連続相を構成するポリ マーの体積抵抗率をR2とすると、

0. 2≤1 og₁₀ R 2-1 og R 1≤5としている請求項1に記載の画像形成装置用の導電性部材。

【請求項3】 上記非連続相を構成するポリマーと上記連続相を構成するポリマーとの重量比は、(上記非連続相を構成するポリマー:上記連続相を構成するポリマー) = (5:95) ~ (75:25) である請求項1または請求項2に記載の画像形成装置用の導電性部材。

【請求項4】 上記非連続相は上記第1非連続相と第2非連続相とからなり、該第1非連続相には上記陽イオンと陰イオンとに解離可能な塩を偏在させるが、第2非連続相、及び連続相には塩を殆ど分配せず、

かつ、上記各相のポリマーの塩との親和性は第1非連続相>連続相>第2非連 続相とし、各相の電気抵抗値(体積抵抗率)は第1非連続相>連続相>第2非連 続相としている請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の画像形成装置用の 導電性部材。

【請求項5】 上記陽イオンと陰イオンに解離可能な塩は、プロピレンカーボネート (PC) /ジメチルカーボネート (DME) 系混合溶媒 (体積分率1/2) 中、25℃で0.1 m o 1 / リットルの塩濃度で測定した導電率が2.3 m S / c m以上である請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の画像形成装置用の導電性部材。

【請求項6】 上記陽イオンと陰イオンに解離可能な塩が、フルオロ基及びスルホニル基を有する陰イオンを備えた塩である請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の画像形成装置用の導電性部材。

【請求項7】 上記導電性ポリマー組成物は、加硫ゴム組成物あるいは熱可塑性エラストマー組成物である請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の画像形成装置用の導電性部材。

【請求項8】 上記連続相の主成分を低ニトリルNBR、第1非連続相の主成分をエチレンオキサイド(EO)ープロピレンオキサイド(PO)ーアリルグリシジルエーテル(AGE)共重合体、第2非連続相の主成分をEPDMとし、

上記連続相、第1非連続相、第2非連続相の体積分率は、連続相>第2非連続相>第1非連続相としている請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の画像 形成装置用の導電性部材。

【請求項9】 上記導電性ポリマー組成物は、JIS K6262に記載の加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの永久ひずみ試験法において、測定温度70℃、測定時間22~24時間、圧縮率25%で測定した圧縮永久ひずみの大きさが30%以下である請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載の画像形成装置用の導電性部材。

【請求項10】 23 \mathbb{C} 、相対温度55%の環境下で、1000 \mathbb{V} の定電圧を96時間連続印加した場合の抵抗値 \mathbb{R} \mathbb{Q}] を測定し、抵抗値の上昇量 Δ 10 \mathbb{R} \mathbb{Q} \mathbb{Q} \mathbb{R} \mathbb{Q} \mathbb{Q}

【請求項11】 23℃、相対温度55%の環境下で、厚みが0.25mmのサンプルに対し1000Vの定電圧を5時間連続で印加した場合の体積抵抗率 ρ_V [Ω ・cm]を測定し、体積抵抗率の上昇量 Δ 1og₁₀ ρ_V =1og₁₀ ρ_V (t=5hr.)-1og₁₀ ρ_V (t=0hr.)の値を0.5以下としている請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載の画像形成装置用の導電性ベルト。

【請求項12】 10[°]C相対温度15%、32.5[°]C相対温度90%の条件下での抵抗値R[Ω]を測定し、抵抗値の環境依存性 Δ 1 $_{0}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 8 $_{10}$ 9 $_{1$

【請求項13】 10[°]C相対湿度15[%]、32.5[°]C相対湿度90[%]の条件下での体積抵抗率 ρ V [Ω ·cm]を測定し、体積抵抗率の環境依存性 Δ 1 og 10^{ρ} V = $10g_{10}^{\rho}$ V (10[°]C相対湿度15[%]) $-10g_{10}^{\rho}$ V (32.5 00円対湿度00%) の値を01. 7以下としている請求項01 乃至請求項03 あるいは請求項01 に記載の画像形成装置用の導電性ベルト。

【請求項14】 上記導電層は、発泡倍率が100%以上500%以下であり、JIS K6253に記載のタイプEデュロメータで測定した硬度が60度以下である発泡層としている請求項1乃至請求項13のいずれか1項に記載の画像形成装置用の導電性部材。

【請求項15】 上記導電性ポリマー組成物をローラ状に成形した導電層を備えた導電性ローラとしている請求項1~10、12、14のいずれか1項に記載の画像形成装置用の導電性部材。

【請求項16】 上記導電性ポリマー組成物をベルト状に成形した導電層を備えた導電性ベルトとしている請求項1~9、11、13、14のいずれか1項に記載の画像形成装置用の導電性部材。

【請求項17】 陽イオンと陰イオンに解離可能な塩と、該陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させる非連続相を構成するポリマーとを混練した後に、該混練物に連続相を構成するポリマーやその他非連続相を構成するポリマー等

を加えて再度混練して得られた導電性ポリマー組成物を作製し、

上記導電性ポリマー組成物を加熱成形することで導電層を備えた導電性部材を 製造することを特徴とする画像形成装置用の導電性部材の製造方法。

【請求項18】 請求項1乃至請求項16のいずれか1項に記載の画像形成装置用の導電性部材、導電性ローラ、あるいは導電性ベルトを備えたことを特徴とする画像形成装置。

【請求項19】 請求項17に記載の製造方法で製造した画像形成装置用の 導電性部材を備えたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像形成装置用の導電性部材、画像形成装置用の導電性部材の製造方法、画像形成装置に関し、詳しくは、複写機、レーザービームプリンタ、ファクシミリ等の事務機器の画像形成装置に用いられる導電性ローラや導電性ベルト等の導電性部材として好適に用いられ、該導電性部材の導電層を形成する導電性ポリマー組成物の電気抵抗の環境依存性・経時変化等を改良し、安定して良好な画像を得るものである。

[0002]

【従来の技術】

画像形成装置に用いられる導電性ローラや導電性ベルト等の導電性部材に導電性を付与する方法としてはポリマー中に金属酸化物の粉末やカーボンブラック等の導電性充填剤を配合した電子導電性ポリマー組成物を用いる方法と、ウレタン、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、エピクロルヒドリンゴム等のイオン導電性ポリマー組成物を用いる方法とがある。

[0003]

金属酸化物の粉末やカーボンブラック等の導電性充填剤を配合することによって得られる電子導電性ポリマー組成物を用いた場合、特に要求される半導電の領域では、添加量のわずかな変化により電気抵抗値が急激に変化するため、その制御が非常に困難になる。このため、ポリマー組成物中で導電性充填剤が均一に分

散し難いことから、ローラの周方向や長手方向、ベルトの面内で抵抗値がばらつ きを持つという問題を生じる。

[0004]

この様なローラやベルト等の1つの製品内だけでなく、製品間の電気抵抗値のばらつきも非常に大きくなる問題も生じる。更には、得られる導電性ローラや導電性ベルトの電気抵抗値は印加電圧に依存し、一定の抵抗値を示さない。特に、導電性充填剤としてカーボンブラックを使用した場合、これらの傾向が顕著に現れる。かかる現象は、帯電・現像・転写・定着といった画像形成過程において機械的な制御を難しくし、コストアップにつながる場合がある。また、カーボンを用いた場合、自由に着色出来ないという問題もある。

[0005]

以上の点から、高画質かつ省エネルギーが要求される昨今の複写機、プリンタ 、ファクシミリ等の画像形成装置においてはイオン導電性ローラ、或いはイオン 導電性ベルトが好まれる傾向にあり、従来から、種々の提案がなされている。

例えば、特開平10-169641号では、基材である高分子材料に第4級アンモニウム塩を添加し、使用環境を考慮しながら、連続通電時の抵抗値を規定した半導電性高分子弾性部材が提案されている。

[0006]

【特許文献1】

特開平10-169641号公報

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特開平10-169641号では、特定の陰イオンを有する第4級アンモニウム塩を配合することによって、イオン導電性ローラやイオン 導電性ベルトにおいて連続通電時の抵抗値上昇の低減を図っているが、電気抵抗 値の環境依存性(温度依存性+温度依存性)を十分に低減できないという問題が ある。さらに、配合する塩の種類や存在状況、あるいは配合内容によっては、感 光体を汚染する場合がある。

このように、導電性部材においては、連続通電時の抵抗値の上昇を低減するだ

けでなく、電気抵抗の環境依存性や、配合する塩等の感光体への移行汚染の問題 も考慮する必要がある。

[0008]

イオン導電性の導電剤として、ポリエチレンオキサイド等のポリエーテル構造を含む導電性オリゴマーや導電性可塑剤(いずれもMn<10000)があるが、これらはポリマー組成物中で固定されていないために、ブリードやブルームを起こしてしまう問題がある。特に、本発明の様に複写機やプリンタ用の導電性ローラや導電性ベルト等に用いた場合、これらのものが移行して感光体を汚染し、画像を汚してしまったり、最悪、感光体を変質し破壊してしまう場合がある。

[0009]

また、過塩素酸リチウム等の金属塩や各種第4級アンモニウム塩等のイオン導電性添加塩を用いた系では、配合量や基材ポリマーとの相容性にもよるが、塩が解離したイオンが、連続通電時に電極に向かって移動し、長時間たつと抵抗値がかなり上昇してしまうことがある。また、添加塩等が導電性部材の表面に析出し、物質によっては感光体を汚染する場合もある。特に、添加塩を分散させるのに、低分子量のポリエーテル化合物や低分子量極性化合物からなる媒体を用いると、塩がポリマー中を移動しやすくなり導電性が向上する反面、連続通電時に表面等に析出しやすくなってしまう。さらには、用いたこれらの低分子量媒体も表面に移行し、長時間使用した場合に、移行汚染やトナーの固着が起こって、実用性を失うという問題が生じる場合がある。実際の画像形成装置においても、長時間連続して用いた場合、これらの点が問題となる場合が多い。

[0010]

本発明は上記した問題に鑑みてなされたものであり、画像形成装置用のローラやベルト等からなる導電性部材として充分に低い抵抗値を維持しながら、電気抵抗の環境依存性(温度依存性+湿度依存性)を小さくし、かつ連続通電時の抵抗上昇を小さくした画像形成装置用の導電性部材を得ると共に、電気特性が良好であり、消費電力が小さく、良好で均質な画像を長期に渡って得ることができる画像形成装置を提供することを課題としている。

[0011]

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、イオン導電性添加塩を含む導電性ポリマー組成物から形成した導電層を備えた導電性ローラおよび導電性ベルトを含む画像形成装置用の導電性部材であって、

上記導電層は、連続相と1相または2相以上の非連続相とからなり、該連続相と非連続相とが海ー島構造を呈し、上記非連続相の少なくとも1相は、陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させた第1非連続相とし、該第1非連続相を構成するポリマーは上記連続相を構成するポリマーよりも上記陽イオンと陰イオンに解離可能な塩との親和性を高くしており、また、印加電圧100Vのもとで測定したJIS K6911に記載の体積抵抗率が10^{10.0} [Ω・c m] 未満である上記ポリマー組成物から形成していることを特徴とする画像形成装置用の導電性部材を提供している。

[0012]

本発明は、本発明者が鋭意研究の結果、低電気抵抗を実現できる塩の配置及び塩とポリマーとの親和性に着目し、導電性部材を構成するポリマー材料や配合されるイオン電導性添加塩について検討、実験を積み重ね、イオンによる良好な電気特性を維持しながら、塩の組成物外への移行を防止できる相構造を見出したことに基づくものである。

[0013]

具体的には、連続相と1相以上の非連続相とからなる相構造を有し、陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を非連続相に偏在させ、かつ、高導電度で電気抵抗低下能力が大きい陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させた非連続相を構成するポリマーは、連続相を構成するポリマーよりも、かかる陽イオンと陰イオンに解離可能な塩との親和性を高くしている。これにより、非連続相中での塩の自由度を高め低い電気抵抗を維持しながら、電界を加えたときの塩の相外への流出を抑制できるため、塩の組成物外への移行や連続動電時の抵抗上昇等を防ぐことができる。更には、塩が非連続相中に存在するため温度や湿度等の環境の影響も受けにくく、かつ、イオン導電によるため、電気抵抗のばらつきや電圧依存性も小さい。

[0014]

なお、従来は、組成物全体の抵抗値を極力低下させるために、連続相に塩が分配される試みがなされていたが、本発明は、塩とポリマーとの親和性や、塩の配置に着目し、上記構成としたことにより、充分に低い抵抗値を維持しながら、電気抵抗の環境依存性(温度依存性+湿度依存性)を小さくし、かつ連続通電時の抵抗上昇を小さくすることを可能とした。

特に、本発明では、イオンの解離度が高く高電導度を発揮する塩を用い、かつ、電界をかけ続けても上記塩を系外に移行させにくくしたため、塩が表面に析出したり、抵抗値を大きく上昇させずに、導電性に優れた塩の少量の配合で優れた導電性を得ることができる。よって、圧縮永久ひずみや硬度等の他の物性に及ぼす影響も極力低減することができ、複写機やプリンタ等の画像形成装置用の導電性ローラや導電性ペルト等の導電性部材として非常に有用である。

[0015]

連続相、非連続相等のポリマー組成物の相構造は、例えば、原子間力顕微鏡(AFM)式の走査型プローブ顕微鏡(SPM)の位相モード等で観察することができる。

[0016]

上記非連続相として上記第1非連続相と第2非連続相の2相を設け、第2非連続相は上記塩を殆ど添加していない。また、連続相にも上記塩を殆ど添加していないような形態とすることも出来る。

この場合、これらの条件に加えて上記各相のポリマーの塩との親和性は第1非連続相>連続相>第2非連続相とし、各相の電気抵抗値(体積抵抗率)は第1非連続相>連続相>第2非連続相としていることが好ましい。

各相のポリマーの塩との親和性は、塩を含んでいない状態での各相のポリマーの体積抵抗率(後述のR1、R2、R3)や塩を含んだ状態での各相のポリマーの体積抵抗率から評価することが出来る。これらの抵抗率が低い程、ポリマーと塩との親和性が高いといえる。

上記構成とすることにより、導電性をあまり大きく損なうことなく、解離可能 な塩を偏在させる第1非連続相の割合を抑えることができる。その結果、解離可 能な塩の配合量を少なくしても組成物全体として低い体積抵抗率を維持することができる。

上記第1非連続相で第2非連続相を取り囲むように存在させることが好ましい。また、第1非連続相、第2非連続相、および連続相が各々2種以上のポリマーから形成されていても構わないし、各々が、さらに細かいいくつかの相に分かれていても、本発明の趣旨と効用が満たされていれば構わない。

[0017]

陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させた第1 非連続相を構成するポリマーの体積抵抗率をR1、連続相を構成するポリマーの体積抵抗率をR2とすると、0. $2 \le 1$ о g 1 0 R2 - 1 о g 1 0 R $1 \le 5$ としていることが好ましい。

上記値が0.2より小さいと連続相に解離可能な塩が移行しやすくなるためである。一方、上記値が5より大きいと全体として低抵抗を実現しにくくなるためである。なお、1つの相を構成するポリマーが2種類以上のポリマーのブレンドとしている場合は、そのブレンドされたポリマーの体積抵抗率とする。また、ここでの体積抵抗率は、塩を含んでいないポリマーのみの体積抵抗率である。尚、 $1 \circ g_{10} R^2 - 1 \circ g_{10} R^1$ は0.5以上4以下であればより好ましく、1以上3以下であれば更に好ましい。

[0018]

非連続相を構成するポリマーと連続相を構成するポリマーとの重量比は、(非連続相を構成するポリマー:連続相を構成するポリマー)=(5:95)~(7 5:25)であることが好ましい。

非連続相を構成するポリマーの配合比率が、上記範囲より少ないと、非連続相の体積分率が低すぎるため、組成物全体の体積抵抗率、或いは該組成物から成形するローラやベルトの抵抗値を十分に下げることが出来なくなる。一方、連続相を構成するポリマーの配合比率が上記範囲より少ないと、動的架橋等の手法を用いても、連続相として存在し得なくなる。

上記重量比は、さらに好ましくは(10:90)~(60:40)、より好ましくは(20:80)~(45:55)が良い。

また、本発明では、解離可能な塩の配合量を固定したまま、連続相と非連続相

の比率を変えることによっても、電気抵抗値の制御がある程度可能である。なお 、動的架橋を用いれば比較的分率の高い成分を非連続相にもってくることができ 、非連続相を構成するポリマーの比率を高めることができる。

なお、上記連続相、第1非連続相、第2非連続相の体積分率は、連続相>第2 非連続相>第1非連続相とすることが好ましい。

[0019]

上記陽イオンと陰イオンに解離可能な塩は、全ポリマー成分100重量部に対して0.01重量部以上20重量部以下の割合で配合されていることが好ましい

これは、0.01重量部より小さいと十分な電気抵抗の低減効果が得られないためであり、20重量部より大きいとコスト高を招く割には配合量増加による電気抵抗の低減効果の向上が得にくくなるためである。なお、より好ましくは0.2重量部以上10重量部以下、さらに好ましくは0.4重量部以上6重量部以下である。

[0020]

上記陽イオンと陰イオンに解離可能な塩はプロピレンカーボネート(PC)/ジメチルカーボネート(DME)系混合溶媒(体積分率1/2)中、25℃で0.1 mo1/リットルの塩濃度で測定した導電率が2.3 mS/cm以上であることが好ましい。この導電率は解離したイオンの濃度とその移動度に比例するものである。上記範囲より小さいと低い抵抗値を得にくくなる。3.5 mS/cm以上であればより好ましい。尚、かかる塩の導電率は大きい程好ましいが、実際に存在する塩の導電率の上限は4.5 mS/cm程度である。

このような範囲の塩としては、 CF_3SO_3Li 、 $C_4F_9SO_3Li$ 、(CF_3SO_2)。2NLi、($C_2F_5SO_2$)。2NLi、($C_4F_9SO_2$)(CF_3SO_2) NLi、($FSO_2C_6F_4$)(CF_3SO_2) NLi、($C_8F_{17}SO_2$)(CF_3SO_2) NLi、($CF_3CH_2OSO_2$)。2NLi、($CF_3CF_2CH_2OSO_2$)。2NLi、($CF_3CF_2CH_2OSO_2$)。2NLi、($CF_3CF_2CH_2OSO_2$)。2NLi、($CF_3CF_2CH_2OSO_2$)。2NLi、($CF_3CF_2CH_2OSO_2$)。2NLi、($CF_3CF_2CH_2OSO_2$)。2NLi、($CF_3CH_2OSO_2$)。2NLi、($CF_3CH_2OSO_2$)。2NLi、($CF_3CH_2OSO_2$)。2NLi Solution ($CF_3CH_2OSO_2$) Solution ($CF_3CH_2OSO_2$)

上記した様に導電率の高い塩を用いると、文字通り少量の添加で非常に低い電 気抵抗値を得ることが出来好ましいが、他方で、この様な塩を用いた場合が、特 に本発明の効果を著しく発揮出来る場合といえる。なぜならば、かかる導電率の 高い塩は、系内を特に移動しやすく、本発明を用いなかった場合、連続使用時の 抵抗上昇が、導電率の低い塩に比べて著しく大きくなりやすいためである。

[0021]

また、上記陽イオンと陰イオンに解離可能な塩として、フルオロ基及びスルホニル基を有する陰イオンを備えた塩が好適に用いられる。この様な塩は、フルオロ基、スルホニル基等の官能基が電子吸引性を有するため、陰イオンがより安定化され、イオンがより高い解離度を示す。これにより、少量の添加で、非常に低い電気抵抗値を得ることが出来る。

$\{0022\}$

上記フルオロ基及びスルホニル基を有する陰イオンは、ビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドイオン、トリス(フルオロアルキルスルホニル)メチドイオン、フルオロアルキルスルホン酸イオンからなる群の内の少なくとも1つから選ばれたイオンであることが好ましい。これにより体積抵抗率等の環境依存性を良好とすることができ、解離度が非常に大きい点や、EO-PO-AGE共重合体やエピクロルヒドリンゴム等の非連続相を構成するポリマーとの相容性が高い点からも好ましい。特に、ビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドイオン、トリス(フルオロアルキルスルホニル)メチドイオンからなる塩を用いると、体積抵抗率等の環境依存性を非常に小さく出来る

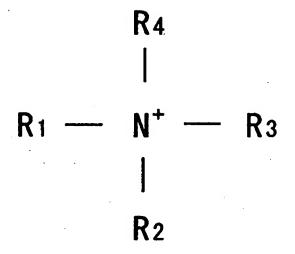
[0023]

上記フルオロ基及びスルホニル基を有する陰イオンを備えた塩の陽イオンは、アルカリ金属、2 A族、遷移金属、両性金属のいずれかの陽イオンであることが好ましい。アルカリ金属は、特に、イオン化エネルギーが小さいため安定な陽イオンを形成しやすい点で好ましい。その他、金属の陽イオン以外にも、下記の化学式(化1、化2)で示されるような陽イオンを備えた塩とすることもできる。式中 $R_1 \sim R_6$ は、各々炭素数 $1 \sim 2$ 0のアルキル基またはその誘導体であり、 $R_1 \sim R_4$ 、および、 R_5 と R_6 は同じものでも別々のものでも良い。これらの

中でも、 $R_1 \sim R_4$ の内の3つがメチル基、その他の1つが炭素数7~20のアルキル基またはその誘導体からなる、トリメチルタイプの第4級アンモニウム陽イオンからなる塩は電子供与性の強い3つのメチル基により窒素原子上の正電荷を安定化でき、他のアルキル基またはその誘導体によりポリマーとの相容性を向上できることから特に好ましい。また、化2の形式の陽イオンにおいては、 R_5 あるいは R_6 は電子供与性を有する方が同じく窒素原子上の正電荷を安定しやすいことからメチル基あるいはエチル基であることが望ましい。このように、窒素原子上の正電荷を安定化させることにより、陽イオンとしての安定度を高め、より解離度が高く、よって導電性付与性能に優れた塩にすることができる。

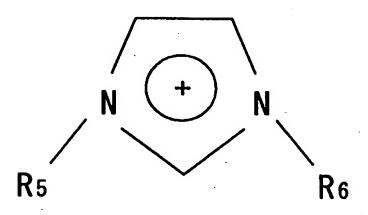
[0024]

【化1】



[0025]

【化2】



[0026]

上述した理由により、フルオロ基及びスルホニル基を有する陰イオンを備えた塩は、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドのアルカリ金属塩、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドのアルカリ金属塩、トリフルオロメタンスルホン酸のアルカリ金属塩からなる群の内の少なくとも1つから選ばれた塩であるのが最適である。

[0027]

陰イオンがビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドイオン、トリス(フルオロアルキルスルホニル)メチドイオンからなる塩、特には、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウムは、非常に高温に渡っても安定なため、従来、用いられていた過塩素酸リチウムや過塩素酸第4級アンモニウム塩等と異なり、防爆仕様にする等の処置が不要である。この点からも、製造コストを減じたり、安全性を確保したりでき、非常に優れている。

[0028]

陽イオンと陰イオンに解離可能な塩は、分子量1万以下の低分子量ポリエーテル化合物や低分子量極性化合物からなる媒体を介さずに配合されていることが好ましい。このような媒体を用いると長時間連続して用いた場合に電気抵抗値が大きく上昇し、通電特性が悪くなったり、媒体がイオンとともに析出し、感光体汚染を起こしやすくなる。尚、分子量1万以下の低分子量ポリエーテル化合物の具体例としては、低分子量(一般に分子量が数百から数千まで)のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール、ポリエーテルポリオール等があげられる。また、低分子量極性化合物としては、同じく分子量が1万以下の低分子量ポリエステルポリオール、アジピン酸エステル、フタル酸エステル等があげられる。

上記した媒体を介さずに、解離可能な塩を配合する方法は、公知の手法を用いることが出来る。例えば、ヘンシェルミキサー、タンブラー等でドライブレンドを行った後、解離可能な塩とポリマーを含むブレンド物を、単軸または二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー等で溶融混合を行う等の方法を用いることが出来る。この他、熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーのポリマー系で、解離可能な塩を高温で配合する場合、ポリマーの劣化を防ぐ等の目的で、必要に応じて

、窒素などの不活性ガス雰囲気下で配合(混合)を行うことも出来る。

[0029]

本発明の導電性ポリマー組成物は、適度な弾性等を付与できるため、加硫ゴム 組成物あるいは熱可塑性エラストマー組成物であることが好ましいが、その他、 ポリマーとして樹脂を用いても良い。

[0030]

上記陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させた第1非連続相を構成するポリマーは、エーテル結合やシアン基により、かかる塩から生じる陽イオンを強く安定化出来ることから、塩とポリマーとの親和性を高く出来るという理由により、ポリオキシアルキレン系共重合体、シアン基を有するポリマー、エピハロヒドリン系ポリマーの少なくとも1つを主成分としていることが好ましい。このように、第1非連続相を構成するポリマーと塩との親和性を高くすることにより、組成物全体の抵抗値を効果的に下げることが出来るとともに、塩の系外への析出や、連続使用時の抵抗値の上昇を防ぐことが出来る。

具体的には、上記第1非連続相を構成するポリマーとしては、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドーアリルグリシジルエーテル共重合体(EO-PO-AGE共重合体)あるいは/及びエピクロルヒドリンゴムを用いることが好ましい。エピクロルヒドリンゴムとしては、エピクロルヒドリンーエチレンオキサイド共重合体、エピクロルヒドリンーエチレンオキサイドーアリルグリシジルエーテル共重合体、エピクロルヒドリンーエチレンオキサイドープロピレンオキサイドーアリルグリシジルエーテル共重合体、エピクロルヒドリンーエチレンオキサイドープロピレンオキサイドープロピレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体、エピクロルヒドリンーアリルグリシジルエーテル共重合体等が挙げられる。

この他、ポリエチレンオキサイドブロックポリアミド共重合体、ポリエーテル エステルアミド共重合体も、本発明で用いられる塩との親和性が大きく、第1非 連続相を構成するポリマーとして好適に用いられる。

[0031]

上記EO-PO-AGE共重合体を用いた場合、組成物の物性(圧縮永久ひず み、硬度)を維持しながら、体積抵抗率を低減できるように共重合比率を設定す ることができる。共重合体中、エチレンオキサイド比率は55モル%以上95モル%以下であるのが好ましい。イオン導電性が発揮されるのは、ポリマー中のオキソニウムイオンや金属陽イオン等(例えば、添加した塩中のリチウムイオン等の陽イオン等)が、エチレンオキサイドユニットやプロピレンオキサイドユニットで安定化され、その部分の分子鎖のセグメント運動により運搬されることによる。尚、一般にはエチレンオキサイドユニットの方がプロピレンオキサイドユニットよりも上記の安定化能は高い。よって、エチレンオキサイドユニットの比率が高い方が多くのイオンを安定化でき、より低抵抗化を実現できる。

[0032]

上記連続相を構成するポリマーは、低ニトリルNBRあるいは/及び中高ニトリルNBR、または、ポリエステル系熱可塑性エラストマーとしていることが好ましい。これにより、全体として極力低い抵抗値とすることができる上に、解離可能な塩の組成物外への移行や連続通電時の抵抗上昇を防ぐことができる。なお、連続相の材料としては、ある程度電気抵抗値が低く、かつ、Tgが低いため室温付近での粘弾性の温度依存性が小さく、それによって体積抵抗率の環境依存性を小さくすることの出来る、低ニトリルNBR等が特に好ましい。また、これらのポリマーのTgとしては-40℃以下より好ましくは-50℃以下がよい。

[0033]

陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させない上記第2非連続相は、低極性ゴムを主成分としていることが好ましい。具体的には、低極性ゴムが、エチレンプロピレンジエン共重合ゴム(EPDM)、エチレンプロピレンゴム(EPM)、ブチルゴム(IIR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)から選択される1種以上のゴムであることが好ましい。これにより、組成物に耐オゾン性を付与することができる。例えば、画像形成装置に用いられる導電性部材等に用いた場合でも、装置内に生じるオゾンに対して、耐オゾン性を確保することができる。

さらに、系全体の室温付近での粘弾性の温度依存性を小さくして、電気抵抗値の環境依存性を小さくするために、連続相に用いるポリマーだけでなく、第2非連続相に用いるポリマーもよりTgの低いものが好ましい。これは、第1非連続相に用いるポリマーについても同様である。尚、これらのポリマーのTgとして

は-40℃以下であることが好ましく、さらには-50℃以下であるとより好ま しい。

[0034]

また、添加する塩から生じるイオンの一部を、陰イオン吸着剤等を用いてシングルイオン化し、導電性の安定や、少量添加時の導電性向上をはかることができる。陰イオン吸着剤としては、MgとAlを主成分とする合成ハイドロタルサイト、Mg-Al系,Sb系,Ca系等の無機イオン交換体やアニオンを連鎖中に固定するイオン席を有する(共)重合体等の公知の化合物が有用である。具体的には、合成ハイドロタルサイト(協和化学工業(株)製、商品名キョーワード2000、キョーワード1000)、アニオン交換性イオン交換樹脂(日本錬水(株)製、商品名ダイアノンDCA11)等が挙げられる。

[0035]

ポリマーとして塩素等のハロゲンを含むポリマーを使用する場合、ポリマーの 脱塩化水素反応による劣化や、混練機が錆びるのを防ぐため、ハイドロタルサイト等の受酸剤を配合することが好ましい。配合量としては、合成ハイドロタルサイトの場合、ハロゲン含有ポリマー100重量部に対して、1重量部以上15重量部以下、好ましくは3重量部以上12重量部以下とすると良い。

[0036]

添加する加硫剤としては、特に、低電気抵抗を実現できるため、硫黄が好ましい。また、硫黄、有機含硫黄化合物の他、過酸化物なども使用可能であり、これらを併用することもできる。特に、EPDM、EPM等を上記第2非連続相を形成する低極性ゴムとして用いた場合、過酸化物によればこれらのゴムからなる相を効果的に加硫することができる。

有機含硫黄化合物としては、例えば、テトラエチルチウラムジスルフィド、N N - ジチオビスモルホリンなどが挙げられる。過酸化物としてはジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド等を挙げることができる。なお、これらのうち、加硫とともに発泡を行う場合には、加硫速度と発泡速度のバランスが良くなる点から硫黄を用いるのが好ましい。加硫剤の添加量は、ポリマー成分100重量部に対して、0.5重量部以上5重量部以下、好ましくは1重量部以上3重量

部以下がよい。

[0037]

また、加硫促進剤を配合してもよく、消石灰、マグネシア(MgO)、リサージ(PbO)等の無機促進剤や以下に記す有機促進剤を用いることができる。

有機促進剤としては、2ーメルカプト・ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド等のチアゾール系、Nーシクロヘキシルー2ーベンゾチアジルスルフェンアミド等のスルフェンアミド系、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系、チオウレア系等を適宜組み合わせて用いることができる。

また、加硫促進剤は、ポリマー成分100重量部に対して、1重量部以上5重量部以下、さらには2重量部以上4重量部以下が好ましい。

[0038]

また、加硫促進助剤を配合しても良く、例えば亜鉛華等の金属酸化物、ステアリン酸、オレイン酸、綿実脂肪酸等の脂肪酸、その他従来公知の加硫促進助剤が挙げられる。

柔軟性等の付与のためポリマー成分100重量部に対して、化学発泡剤を3重量部以上12重量部以下の割合で配合しても良い。その他、オイル等の軟化剤、 老化防止剤等を配合しても良い。

また、機械的強度を向上させる等の目的のために、電気特性や他の物性を損なわない範囲で必要に応じて充填剤を配合することができる。充填剤としては、例えば、シリカ、カーボンブラック、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム等の粉体を挙げることができる。充填剤はポリマー100重量部に対し60重量部以下とするのが良い。

[0039]

なお、本発明の導電性ポリマー組成物は、塩素、あるいは臭素を含有する塩を 用いないで、非塩素系、非臭素系とするとより好ましい。

具体的には、ポリマーとして塩素・臭素を含まない材料を用いると共に、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウムあるいは、過塩素酸第4級アンモニウム塩等

の塩素・臭素を含む塩を用いず、組成物全体として非塩素、非臭素系の組成物とすることで、導電性ローラのシャフト等の金属表面を腐食したり、発錆させたりあるいは汚染したりする恐れがなくなる。さらに、使用後の焼却処理等も非常に行いやすく、環境に優しい組成物とすることができる。

[0040]

本発明の導電性部材の導電層を形成する導電性ポリマー組成物は、JIS K 6 2 6 2 に記載の加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの永久ひずみ試験法において、測定温度 7 0 ℃、測定時間 2 2 ~ 2 4 時間、圧縮率 2 5 %で測定した圧縮永久ひずみの大きさが 3 0 %以下であることが好ましい。これは、3 0 %より大きいと、上記組成物を成形してローラやベルト等の導電性部材として使用した時に寸法変化が大きくなりすぎて実用に適さないためである。なお、より好ましくは 2 5 %以下であり、小さければ小さいほど良い。

[0041]

[0042]

さらに導電性ローラに関しては、23 $\mathbb C$ 、相対湿度55%の環境下で、100 0 V の定電圧を96 時間連続印加した場合の抵抗値R $[\Omega]$ を測定し、抵抗値の上昇量 $\Delta 1 \circ g_{10} R = 1 \circ g_{10} R$ (t = 96 hr.) $-1 \circ g_{10} R$ (t = 0 hr.) の値を0. 5 以下としているのが好ましい。これは、上記ローラ抵抗値の上昇量の指標値が0. 5 より大きいと導電性ローラを連続使用等した際の抵抗の上昇が大きくなり、より大きな電源を必要としたり、実用に支障をきたすおそれが生じたりするためである。

また、導電性ベルトに関しては、同様に23℃、相対湿度55%の環境下で厚

みが 0. 25 m m の サンプルに対 し、1000 V の 定電圧 を 5 時間 連続で 印加 した場合の 体積抵抗率 ρ v $\left[\Omega\cdot cm\right]$ を 測定 し、体積抵抗率 の 上昇 量 Δ l o g $_{1}$ $_{0}$ ρ v $_{1}$ o g $_{1}$ $_{0}$ ρ v $_{1}$ c $_{1}$ $_{0}$ $_{0}$ v $_{1}$ c $_{1}$ $_{0}$ $_{1}$ $_{0}$ v $_{1}$ c $_{1}$ $_{1}$ $_{0}$ $_{1}$

[0043]

さらに、10℃相対湿度15%、32.5℃相対湿度90%の条件下でのロー ラ抵抗値R [Ω] あるいは導電性ベルトの体積抵抗 α ρν [Ω・c m] を測定し 、ローラ抵抗値、あるいはベルトの体積抵抗率の環境依存性 Δ log $_{1}$ 0R=1og₁₀R(10℃相対湿度15%)-log₁₀R(32.5℃相対湿度90 %) の値あるいはΔlog₁₀ρv=log₁₀ρv(10℃相対湿度15%) -1 og₁₀ o v (32.5℃相対湿度90%) の値を1.7以下としているこ とが好ましい。これは、上記ローラ抵抗値あるいはベルト体積抵抗率の環境依存 性の指標値が1.7より大きいと導電性部材の使用環境の変化による抵抗値の変 化が大きいため、より大きな電源を必要とし、画像形成装置の消費電力や製品コ ストが上昇したりするためである。特に、導電性ローラの場合は上記抵抗値の環 境依存性の指標値は1.4以下、さらには好ましくは1.3以下、より好ましく は1. 2以下が良い。また、導電性ベルトの場合は上記抵抗値の環境依存性の指 標値は1.6以下が良い。本発明の画像形成装置用の導電性部材は、従来のイオ ン導電性ゴム組成物、或いは、熱可塑性でない反応硬化型のイオン導電性ウレタ ン組成物等からなる部材では実現できていなかったレベルの環境依存性の低減を 実現している。

[0044]

上記導電層は、発泡倍率(体積%)が100%以上500%以下であり、JIS K6253に記載のタイプEデュロメータで測定した硬度が60度以下である発泡層としていることが好ましい。これにより、柔軟性が向上し、転写ロール等に使用したときに、転写部材を押圧した時のトナー画像の乱れが生じにくく、良好な画像を得ることができる。このように導電性部材中の導電層の表面積が大きくなる発泡層とした場合でも、移行汚染を防止でき、通電時の抵抗上昇を抑制

することができ非常に優れている。尚、後述する実施例・比較例からもわかるように発泡層とした場合の連続通電時の抵抗上昇は、ソリッドの場合に比べて一般にかなり大きくなるが、そのような場合においても、本発明により供給される導電性(発泡)部材は、かかる抵抗上昇を小さく抑えることが出来、非常に優れている。尚、発泡倍率は150%以上300%以下がより好ましく、200%以上270%以下がさらに好ましい。また、硬度(デュロメータE硬度)は、20度以上40度以下がより好ましく、25度以上35度以下がさらに好ましい。

[0045]

上記導電性ポリマー組成物をローラ状に成形した導電層を備えた画像形成装置用の導電性ローラとすることができる。導電性ローラは円筒状の導電層と円柱状の芯金とを備えた構成が良い。芯金の周囲に導電層1層のみとしても良いし、導電層以外に、ロールの抵抗調整や、表面保護等のために2層、3層等の複層構造としても良く、要求性能に応じて各層の種類、積層順序、積層厚み等を適宜設定することができる。芯金は、アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、鉄等の金属製、セラミック製等とすることができる。また、導電性ローラの表面に紫外線照射や各種コーティングを行い、紙粉の付着やトナーの固着を防止することもできる。

[0046]

導電性ローラは、常法により作製でき、例えば、上記導電性ポリマー組成物(混練物)を単軸押出機でチューブ状に予備成形し、この予備成形品を160℃、 15~70分加硫したのち、芯金を挿入・接着し表面を研磨した後、所要寸法に カットしてローラとする等の従来公知の種々の方法を用いることができる。加硫 時間は、加硫試験用レオメータ(例:キュラストメータ)により最適加硫時間を 求めて決めるとよい。また、加硫温度は必要に応じて上記温度に上下して定めて もよい。なお、感光体汚染と圧縮永久ひずみを低減させるため、なるべく十分な 加硫量を得られる様に条件を設定することが好ましい。なお、ローラの加硫方法 については、水蒸気加圧下の加硫缶中で加硫しても構わないし、可能な配合に関 しては連続加硫による方法をとっても構わない。また、必要に応じて二次加硫を 行っても良い。また、導電性ローラは、印加電圧1000Vにおけるローラ抵抗 値が $10^{3.5}\Omega\sim10^{9.0}\Omega$ であることが好ましく、 $10^{4.0}\Omega\sim10^{8.5}\Omega$ であることがより好ましい。

[0047]

上記導電性ポリマー組成物をベルト状に成形した導電層を備えた画像形成装置用の導電性ベルトとすることができる。導電性ベルトは導電層1層のみとしても良いし、導電層以外に、抵抗調整や、表面保護等のために内周面あるいは外周面に層を設け、2層、3層等の複層構造としても良い。要求性能に応じて各層の種類、積層順序、積層厚み等を適宜設定することができる。また、導電性ベルトの表面に紫外線照射や各種コーティングを行い、紙粉の付着やトナーの固着を防止することもできる。

[0048]

導電性ベルトは、例えば、熱可塑性エラストマー組成物である上記導電性ポリマー組成物(混練物)を、樹脂用の押出成形機により220℃~270℃で、ベルト状に押し出して成形した後、空冷してベルト本体を作製する等の従来公知の種々の方法を用いることができる。

[0049]

また、本発明は、陽イオンと陰イオンに解離可能な塩と、該陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させる非連続相を構成するポリマーとを混練した後に、 該混練物に連続相を構成するポリマーやその他の非連続相を構成するポリマー等 を加えて再度混練して得られた導電性ポリマー組成物を作製し、

上記導電性ポリマー組成物を加熱成形することで導電層を備えた導電性部材を 製造することを特徴とする画像形成装置用の導電性部材の製造方法を提供してい る。

[0050]

このように、陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を所望のポリマー中に偏在させ、かつ陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させたポリマーを非連続相とした導電性ポリマー組成物を、押出成形等によりローラ状、ベルト状等の所望の形状に成形することで、良好な導電性を示す導電層を備えた導電性部材を容易に製造することができる。

[0051]

さらに、本発明は、本発明のポリマー組成物を用いて形成された導電性ローラ 、導電性ベルト等の画像形成装置用の導電性部材を備えたことを特徴とする画像 形成装置を提供している。

[0052]

導電性ローラとしては、具体的には、感光ドラムを一様に帯電させるための帯 電ローラ、トナーを感光体に付着させるための現像ローラ、トナー像を感光体等 から用紙または中間転写ベルト等に転写するための転写ローラ、トナーを搬送さ せるためのトナー供給ローラ、転写ベルトを内側から駆動するための駆動ローラ 等が挙げられ、導電性ベルトとしては、転写ベルト、中間転写ベルト、定着ベル ト等が挙げられる。このような導電性部材の表面を被帯電体と接触させることに より、帯電又は放電が行われており、該導電性部材を備えたプリンタ、複写機、 ファクシミリ等の画像形成装置は、電気抵抗値が均一である上に、抵抗値の環境 依存性や、連続使用時の抵抗上昇も小さいため、消費電力が小さく、良好で均質 な画像を長期に渡って得ることができる。

[0053]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を説明する。

図1は本発明の画像形成装置用の導電性部材である導電性ローラ10を示し、 該導電性ローラ10は、導電性を有する円柱状の金属製の芯金12と、芯金12 の表面側に上記導電層11を備え、円筒状の導電層11の中空部に芯金12を圧 入して取り付けている。

[.0054]

上記導電層11を形成するイオン導電性ポリマー組成物の構造を図2の模式図 に示す。上記イオン導電性ポリマーは、連続相1と、第1非連続相2、第2非連 続相3とからなり、3つの相は海-島構造を呈している。第1非連続相2および 第2非連続相3は連続相1中にほぼ均一に存在し、かつ、第1非連続層2は第2 非連続相3を取り囲むように存在している。尚、第2非連続相は必ずしも存在し なくとも構わない。

2 2

[0055]

図3は、上記導電性ポリマー組成物を原子間力顕微鏡(AFM)式の走査型プローブ顕微鏡(SPM)において位相モードで観察したモルフォロジー(1辺10μm)を示す。図3において、連続相1は最も薄い色を呈し、第1非連続相2は最も濃い色を呈し、第2非連続相3は中程度の色濃度を呈しいる。図中で色の濃い部分は弾性率が高く、色の薄い部分は弾性率が低くなっている。

また、図3で示すように、体積分率は、連続相1>第2非連続相3>第1非連 続相2となっている。

[0056]

前記図2および図3に示すような海-島構造を呈するように、各相のポリマー の種類と量を規定するとともに、添加する塩の量および添加方法を規定している

上記イオン導電性ポリマー組成物には、全ポリマー100重量部に対して0. 01~20重量部の陽イオンと陰イオンとに解離可能な塩を添加しており、上記第1非連続相2に上記塩を優先的に分配して偏在させ、第2非連続相3及び連続相1には殆ど塩を添加しない。

[0057]

上記第1非連続相2のポリマーは、連続相1を構成するポリマーよりも、解離可能な塩との親和性が高く、かつ、連続相1を構成するポリマーは、解離可能な塩を添加しない第2非連続相3を構成するポリマーよりも解離可能な塩との親和性が高いものとしている。即ち、上記各相のポリマーの塩との親和性は第1非連続相2>連続相1>第2非連続相3としている。

[0058]

具体的には、後述の実施例2に示す様に、例えば第1非連続相2を構成するポリマーとしてEO-PO-AGE共重合体(EO:PO:AGE=90:4:6)を10重量部用い、連続相1を構成するポリマーとして低ニトリルNBRを63重量部用い、解離可能な塩を殆ど添加しない第2非連続相3を構成するポリマーとして低極性の耐オゾン性ゴムであるEPDMを27重量部用いている。即ち、解離可能な塩との親和性は、EO-PO-AGE共重合体>低ニトリルNBR

>EPDMである。

[0059]

第1非連続相2のEO-PO-AGE共重合体の体積抵抗率をR1、連続相1の低ニトリルNBRの体積抵抗率をR2、第2非連続相3のEPDMの体積抵抗率をR3とすると、 \log_{10} R1は7.9、 \log_{10} R2は10.2、 \log_{10} R3は14.8であり、(\log_{10} R2に1)の値を2.3としている。

上記第1、第2非連続相2、3を構成するポリマーと連続相1を構成するポリ マーとの重量比は37:63としている。

[0060]

上記導電性ポリマーに添加する陽イオンと陰イオンに解離可能な塩として、フルオロ基及びスルホニル基を有する陰イオンを備えた塩であるリチウムービス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを1.1重量部用いている。この塩は、PC/DME系混合溶媒(体積分率1/2)中,25℃で0.1mo1/リットルの塩濃度で測定した導電率が4.0mS/cmである。また、分子量1万以下の低分子量ポリエーテル化合物や低分子量極性化合物からなる媒体を介さずに配合している。

[0061]

上記導電性ポリマー組成物は、充填剤としてカーボンブラック9重量部、酸化 亜鉛5重量部、ステアリン酸を1重量部、加硫剤として粉末硫黄1.5重量部、 2種の加硫促進剤を各々1.5重量部、0.5重量部配合した加硫ゴム組成物か らなる。

[0062]

図1に記載される上記導電性ポリマー組成物から形成した導電層11を有する 導電性ローラ10は、下の方法により製造している。

まず、解離可能な塩とEO-PO-AGE共重合体とを混練機を用いて60 $\mathbb C$ 、3 分混練し、ここで得られた混練物に、低ニトリルNBR、EPDM、その他各種配合剤を配合し、再度、60 $\mathbb C$ 、4 分オープンロール、密閉式混練機等で混練し導電性ポリマー組成物を作製する。

[0063]

この導電性ポリマー組成物をφ60mmの単軸押出機に投入し60℃で中チューブ状に押し出して予備成形し、この生ゴムチューブを所定寸法に裁断して予備成形体を得ている。この予備成形体を加圧水蒸気式加硫缶に投入し、発泡させる場合は化学発泡剤がガス化して発泡すると共に、ゴム成分が架橋する温度(160℃で15~70分)で加硫して加硫ゴムチューブを得ている。

加硫条件はキュラストメーター等により測定し、95%トルク上昇時間 t 95 [分] 程度を目安に適宜調整している。

なお、感光体汚染と圧縮永久歪みを低減させるため、なるべく充分な加硫量を 得られるように条件を設定した方が望ましい。

[0064]

芯金12を用意し、その外周面にホットメルト接着剤を塗布した後、先に得られた加硫ゴムチューブに芯金を挿入し、加熱し接着した後、表面を研磨して導電層11を目標寸法に仕上げた。導電性ローラ10の導電層11の寸法は、内径6mm、外径14mm、長さ218mmとしている。

[0065]

[0066]

また、導電性ローラ10は、印加電圧1000Vでの電気抵抗値を $10^{7.7}\Omega$ とし、23 C、相対湿度55%の環境下で、1000 Vの定電圧を96時間連続印加した場合の抵抗値R $[\Omega]$ を測定し、抵抗値の上昇量 $\Delta 1$ o g_{10} R = 10 R g_{10} R g_{1

[0067]

上記方法で製造された導電性ローラ10の導電層11は、上記連続相1、第1 非連続相2、第2非連続相3を備え、第1非連続相2で第2非連続相3を取り囲むように存在させている。このように、モルフォルジーを制御すると共に、少量で抵抗値を下げ得る高性能の塩をEO-PO-AGE共重合体を主成分とする第1非連続相2に偏在させているため、電界を加えた時に起こる塩の製品外への移行や連続通電時の抵抗上昇等を防ぎながら、実用に必要な低電気抵抗値を得ることが出来る。

[0068]

よって、低電気抵抗を維持しながら、電気抵抗の環境による変化や連続使用による変化を小さくすると共に、ローラの部位による電気抵抗のばらつきを低減し、安定して良好な画像を形成でき、環境に優しい導電性ローラを得ることができる。よって、現像ローラ、帯電ローラ、転写ローラ等に好適である。特に、高画質を要求されるカラー複写機あるいはカラープリンタ用のこれらの導電性ローラとして適している。

なお、発泡剤を配合し、発泡倍率が100%以上500%以下であり、JIS K6253に記載のタイプEデュロメータで測定した硬度が60度以下の発泡層を有する発泡ローラとすることもできる。

[0069]

かつ、上記導電層11では、塩を殆ど分配していない第2非連続相3を設け、 該第2非連続相3を、塩を偏在させた第1非連続相2で取り囲むように存在させ ているため、導電性をあまり大きく損なうことなく、塩を偏在させた第1非連続 相1の体積分率を抑えることができる。これにより、塩やそれを積極的に分配す る第1非連続相1のポリマーの添加量を少なくしても、全体として低い体積抵抗 率、ローラの製品抵抗値を得ることができる。かつ、上記陽イオンと陰イオンに 解離可能な塩として用いるフルオロ基及びスルホニル基を有する陰イオンを備え た塩等は高価であることより、これらの塩の添加量を少なくすることで、コスト 上昇を抑えることができる。

[0070]

図4及び図5は第2実施形態を示し、本発明の導電性ポリマー組成物を用いて 形成される導電性ベルト13を転写ベルトとして用いた形態を示す。

上記導電性ベルト13は、2個のプーリー14によって張架状態とされ、回転移動する導電性ベルト13の上側の直線状部分15に紙等のシート材16を担持して搬送し、また感光体上に作られたトナー像をシート材16に転写するものである。

[0071]

上記導電性ベルト13は、このような形態のみには限定されないがシームレスなベルト状の1層の導電性ポリマー組成物から形成した導電層21のみからなる。該導電層21は、図5に示すように、1相の連続相1'と、1相の第1非連続相2'とからなり、連続相1'と第1非連続相2'とは海ー島構造を呈している

第1非連続相2'にのみ陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させ、該第 1非連続相2'を構成するポリマーは、連続相1'を構成するポリマーよりも、 解離可能な塩との親和性が高いものとしている。

[0072]

具体的には、解離可能な塩を偏在させた第1非連続相2'を構成するポリマーとしてポリエチレンオキサイドブロックナイロン12共重合体からなる樹脂型帯電防止剤30重量部用い、連続相1'を構成するポリマーとしてポリエーテルからなるソフトセグメントとポリエステルからなるハードセグメントから構成されるポリエステル系熱可塑性エラストマー100重量部用いている。

[0073]

第1非連続相を構成する樹脂型帯電防止剤の体積抵抗率をR1、連続相を構成するポリエステル系熱可塑性エラストマーの体積抵抗率をR2とすると $1 \circ g_1$ 0 R1は9.0、 $1 \circ g_1$ 0 R2は13.4であり、($1 \circ g_1$ 0 R2ー $1 \circ g_1$ 0 R1)の値を4.4としている。第1非連続相2'を構成するポリマーと連続相1'を構成するポリマーとの重量比は23:77としている。

[0074]

陽イオンと陰イオンに解離可能な塩としては、フルオロ基及びスルホニル基を

有する陰イオンを備えた塩であるリチウムービス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを1.5重量部用いている。この塩は、PC/DME系混合溶媒(体積分率1/2)中、25℃で0.1 mol/リットルの塩濃度で測定した導電率が4.0 mS/c mであり、分子量1万以下の低分子量ポリエーテル化合物や低分子量極性化合物からなる媒体を介さずに配合している。

[0075].

導電性ベルト3は以下の方法により製造している。

解離可能な塩と樹脂型帯電防止剤とをタンブラーを用いてドライブレンドする。そのドライブレンド物をすみやかに2軸押出機に送り込み、170~210℃で2分間混練した後、冷却してペレット化する。ここで得られた混練物のペレットに、ポリエステル系熱可塑性エラストマーのペレットを上記と同様にしてドライブレンドし、再度、2軸押出機を用いて210~270℃で2分間混練し、冷却して導電性ポリマー組成物のペレットを作製する。この導電性ポリマー組成物のペレットを押出成形機によりベルト状に成形している。

[0076]

導電性ベルト3は、印加電圧100Vのもとで測定したJISK6911に記載の体積固有抵抗率が $10^{9.6}$ [Ω ・c m] である。

[0077]

また、導電性ベルト3は、23 $\mathbb C$ 、相対湿度55%の環境下で、厚みが0.2 5 mmのサンプルに対0100 $\mathbb C$ $\mathbb C$ の定電圧を5 時間連続印加した場合の体積抵抗率 ρ_V [Ω ・c m] を測定し、体積抵抗率の上昇量 $\Delta 1$ \log_{10} ρ_V = 1 \log_{10} ρ_V (t = 0 h r.) の値を0. 36 $\mathbb C$ \mathbb

[0078]

上記導電性ベルト13は、陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を第1非連続相2'に偏在させた導電層21を備え、かつ、この添加する塩として少量で抵抗値

を低下できる塩を用い、さらには、各相に用いるポリマーを適切に選択している ため電界を加えたときに起こる塩の系外への移行や連続通電時の抵抗上昇等を防 ぎながら、かつ、実用に必要な低電気抵抗値を得ることができる。また、厚み方 向には適度な柔軟性を有する一方、長さ方向には伸びにくく、かつ実施例8、実 施例9の様に非塩素・非臭素系の組成物とした場合には、環境にも良い、実用性 に非常に優れた導電性シームレスベルトである。

[0079]

上記実施形態では、本発明の導電性ベルトを特に転写ベルトとして用いた場合について詳しく記載したが、その他、例えば、画像形成装置に用いられる中間転写ベルト、定着ベルト、現像ベルト、搬送ベルト等としても用いることができる。特に、白色のベルトとすると、トナーの付着が簡単に目視可能となるため、クリーニング性能の評価に適し、中間転写ベルトとして好適に用いることができる

[0080]

本発明の導電性ローラや導電性ベルト等の導電性部材が用いられる画像形成装置として、転写ローラ、帯電ローラ、感光体、中間転写ベルト、定着ローラ、トナー、鏡等を備えた構造を有するカラー用プリンターや、中間転写ベルトを用いずに転写ローラを用いたモノクロプリンター等が挙げられる。その他、複写機、プリンター、ファクシミリ等の各種画像形成装置として用いることができる。

[0081]

以下、本発明の画像形成用装置の導電性部材の実施例、比較例について詳述する。

まず、導電性ローラの実施例、比較例について示す。

実施例1~7、比較例1~6については、表1、表2に記載の各配合材料を上記実施形態と同様の方法により混練、押出、加硫、成形加工、研磨して導電性ローラを作製した。ヒューレットパッカード社製Laser Jet4050型レーザービームプリンタ搭載の転写ローラ用の導電性ローラとした。

[0082]

これと並行して、混練機からリボン取りしたゴムをローラヘッド押出機により

押し出してシート状に成形し、それを160℃で最適時間加硫缶にて加硫したあと、厚さが約2mmとなるようにスライスし、体積抵抗率(体積固有抵抗値)評価用の加硫ゴムスラブシートを得た。これらのローラやゴムスラブシートを用いて行った評価結果及び後述するローラとしての各種評価を表1、表2に示す。

また、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)の示差走査熱量計D SC2910を用いて、-100℃から100℃まで、10℃/minで昇温し ながら測定することにより求めた、各実施例・比較例で使用しているポリマーの ガラス転移温度(Tg[℃])もあわせて表中に示す。

[0083]

【表1】

配合薬品	$T_g(\mathbb{C})$	薬品詳細 (薬品名(=商品名)・メーカー)	-)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	实施例6	实施例7
EO-PO-AGE共宜合体(EO:PO:AGE=90:4:6, Nn=8万, Nn=40万)	-63	ZSN8030	日本ゼオン開	01	01	81	01		10	
五1		9994-L"X(19714701922142-10)431"		1.1	1.1	4.4			1.1	
填2		りきウムートリス (トリフルオロシタンスかホニル) メタン					1,1			
アクリロニトリルブタジエンゴム(アクリロニトリル含有量=18%)	-52	ニッポール 401LL	日本ゼオン	63	63	29	63	08	06	07
1		リチウムーヒ ス (トタフルオロメタンスルホニル) イミト								
EPDM	50	EPT4021	三井化学㈱	27	27	25	27			
xt. タロルとトリソコ、A(EO:EP:AGE=73:23:4, Mn=13万, Mw=58万)	-52	試作品	ダイソー瞬					20		9
集1		りきりムーと ス (トリフルオロメランスルホニル) イミト						4.4		1, 2
ハイドロタルサイト		DHT-4A-2	協和化学工業開							
加葆剤2(xチレンチオウレア)		77 t 1.22-S	川口化学工業機							1.2
加藤促進剤3(ジーオルトートリルダフニジン)		ノクセラーDT	大内新興化学工業㈱							1,0
充填剤1		低質以酸カルシウム	丸尾カルシウム開					20		20
充填剤2(HAFカーボン)		シースト3	東海カーボン側	6	6	6	6		6	
ハイドロタルサイト		DHT-4A-2	協和化学工業棚					2		
酸化亜鉛		無 撤R	東邦亜鉛㈱	9	2	9	9	S	9	9
ステアリン酸		4931	ユニケマオーストラリア	1	1	1	-	1	-	_
加麻剤1		粉末硫黄	類見化学工業棚	1, 6	1, 5	1,6	1, 5	1, 5	1, 5	1, 5
加碘促进剂1		ノクセラーDM	大內新興化学工業開	1. 6	1.5	1, 5	1.5	1, 5	1.5	1.5
加碳促進剤2		7247-TS	大内新興化学工業開	0, 5	0.5	0.5	0, 5	0,5	0, 5	0, 5
海南海1		\$4*b#">N#1000SW	木和化成工業開	9		9	2	9	5	
log _{io} Ri				6.7	6.7	6.7	6.7	7.8	7.9	7.8
log ₁₀ R2				10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
log ₁₀ R3				14.8	14.8	14.8	14.8	- 1	-	,
logio R2-logio R1				2.3	2.3	2.3	2.3	2,4	2.3	2.4
体積固有抵抗値(0100v)				9.0	9.0	7.6	8.4	8.6	9.3	6.3
ローラ抵抗値(@1000v)				7.7	7.7	6.1	7.2	7.4	8.0	4.4
ローラ抵抗 環境依存性				1.1	6.0	0.9	0.9	0.9	1.1	0.8
連続通電時の抵抗上昇				0.25	0, 10	0.43	0. 22	0.47	0.18	0.48
周むら				1.06	1.06	1.08	1.07	1.09	1.07	1. 10
硬度				30	64	34	29	22	28	72
圧縮永久ひずみ【*】				18	17	20	18	24	22	30
假光体污染試験				0	0	0	0	0	0	0

[0084]

【表2】

配合薬品	Tg(C)	薬品詳細 (薬品名(=商品名)・メーカー	î	比較倒1	比較例2	比較例3	光数例4	北較例5	比較例6
EO-PO-AGE共直合体(EO:PO:AGE=90:4:6, Nn=8万, Nw=40万)	-63	ZSN8030	日本ゼオン開					001	6
MI.		9チウムーヒ ス(トタフルオロメタンスルホニル) イミト						2	1.0
アクリロニトリルプタジエンゴム(アクリロニトリル合有量=18%)	-62	ニッポール 401LL	日本ゼオン	. 02	02	70	100		
加]		りチウムーヒ ス (トリフルオロメタンスルホニル) イミト・			9.0	9.0	2		
EPDM	-20	EPT4021	三井化学㈱	30	30	30			16
充填剤2(HAFカーポン)		シースト3	東海カーボン開	6	6	. 6	6	6	٥
ハイドロタルサイト		DHT-4A-2	協和化学工業開						
黎 仁亜的		供 樹R	東邦亜鉛㈱	9	. 5	2	9	2	ص
ステアリン酸		4931	ユニケマオーストラリア	1	1	1	Ī	-	
加麻剤1		粉末硫黄	鶴見化学工業㈱	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤1		ノクセラーDM	大内新興化学工業㈱	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤2		ノクセラーTS	大內新興化学工業㈱	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
3600年1		ネオセルホ"ンN#1000SW	未和化成工業開	9	9				
logio R1				14.8	14.8	14.8	-		7.9
logio R2				10.2	10.2	10.2	10.2	7.9	14.8
logio R3					-	-	-		
logic R2-logic R1				-4.6	-4.6	-4.6	1	-	6.9
体税固有抵抗值(0100V)				10.7	9.0	9.0	7.7	6.7	11.8
ローラ抵抗値(@1000V)				9.8	7.6	7.6	6.3	4.9	10.8
環境依存性				1.4	1.1	6.0	9.0	9.0	0.9
連級通電時の抵抗上昇				0.05	1.1	0.91	1.2	1.2	0, 05
層むら				1.15	1.10	1.08	1.09	1.12	16.7
硬度				29	28	63	99	83	67
圧縮永久ひずみ[8]				21	20	20	32	23	11
超光体污染試験				0	0	0	0	×	0

[0085]

(実施例1~6)

非連続相を構成するポリマーとして実施例1~4、実施例6はEO-PO-AGE共重合体を用い、実施例5はエピクロルヒドリンゴムを用い、これに陽イオンと陰イオンに解離可能な塩であるリチウムービス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドあるいはリチウムートリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタンを偏在させた。連続相として低ニトリルNBRを用い、他の非連続相としてEPDMを用いた。実施例2以外は発泡ローラとした。

[0086]

(実施例7)

エピクロルヒドリンゴム50phr分とNBR、炭酸カルシウム、ハイドロタルサイト、亜鉛華、ステアリン酸を混入し、120℃に予熱した密閉式混練機で混練した。混練しながら予め作製したエピクロルヒドリンゴム(10phr分)のチオウレア架橋剤(加硫剤2)マスターバッチ、及びチオウレア架橋剤用の加硫促進剤(加硫促進剤3)を入れ動的架橋した。練りトルクのチャートを見ながら架橋が進み、トルクピーク付近で混練を一旦完了した。続いて50℃まで冷却し、混練機により、硫黄、加硫促進剤1、加硫促進剤2を混入し、動的架橋組成物を得た。これを、実施例1~6と同様に、チューブ状に押し出して予備成形し、そのチューブを裁断したものを160℃で10~70分加硫して導電層を得た

[0087]

(比較例1~6)

比較例1は陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を用いなかった。比較例2、3は低ニトリルNBRからなる連続相とEPDMからなる非連続相の2相構造とし、連続相に陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させた。比較例4、5は1種のポリマーから構成される1相のみの構造とし、その1相に陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を配合した。比較例6は、非連続相を構成するポリマーとしてEO-PO-AGE共重合体を用い、これに陽イオンと陰イオンに解離可能な塩であるリチウムービス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを偏在させた。

ただし、連続相としては低ニトリルのNBRではなく、EPDMを用いた。比較例1、2は発泡ローラとした。

[0088]

EO-PO-AGE共重合体あるいはエピクロルヒドリンゴムは、解離可能な塩と予め混練したものを用いた。カーボンブラックとEPDMの併用系では、カーボンブラックをEPDMに予め練りこんでマスターバッチ化したものを用いた。実施例6ではカーボンブラックをNBRに予め練りこんでマスターバッチ化したものを用いた。加硫促進剤1はジベンゾチアジルジスルフィド、加硫促進剤2はテトラメチルチウラムモノスルフィドとし、発泡剤1は4,4'ーオキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)とした。

[0089]

陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させた非連続相を構成するポリマーの体積抵抗率R1、連続相を構成するポリマーの体積抵抗率R2、陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させない非連続相を構成するポリマーの体積抵抗率R3の測定は塩を入れずに行った。

例えば、実施例1あるいは実施例2では、ZSN8030を100重量部、シースト3を9重量部、銀嶺Rを5重量部、ステアリン酸4931を1重量部、粉末硫黄を1.5重量部、ノクセラーDMを1.5重量部、ノクセラーTSを0.5重量部配合した組成物の体積抵抗率を測定した。測定時の印加電圧は100V、測定環境は23℃相対湿度55%とした。

[0090]

(体積抵抗率の測定)

上記の様に作製した測定用シートに対して、アドバンテストコーポレーション 社製の超高抵抗微小電流計R-8340Aを用いて、23C相対湿度55%の恒 温恒湿条件下で測定した。測定方法は、JISK6911に記載の体積抵抗率 (体積固有抵抗)の測定方法に従い、また測定時の印加電圧は100Vとした。 表中にその常用対数値を表示する。また、導電性ベルトの実施例・比較例につい ては、得られた導電性ベルトをそのまま用いて、ベルトの周方向4点×長手方向 5点の計20点で上記と同様に測定し、 \log_{100} 載した。

[0091]

(ローラ抵抗値)

温度23℃、相対湿度55%雰囲気下で、図6に示すように、芯金42を通した導電層41をφ30のアルミドラム43上に当接搭載し、電源44の+側に接続した内部抵抗r(100Ω~10kΩ)の導線の先端をアルミドラム43の一端面に接続すると共に電源44の一側に接続した導線の先端を導電層41の他端面に接続して通電を行った。芯金42の両端部に500gずつの荷重Fをかけ、芯金42とアルミドラム43間に1000Vの電圧をかけながらアルミドラム43を回転させることで間接的に導電性ローラ40を回転させた。このとき周方向に36回抵抗測定を行い、その平均値を求めた。内部抵抗の値は、ローラの抵抗値のレベルにあわせて、測定値の有効数字が極力大きくなるように調節した。この図6の装置で、印加電圧をEとすると、ローラ抵抗値RはR=r×E/V-rとなるが、今回-rの項は微小とみなし、R=r×E/Vとし、内部抵抗rにかかる検出電圧Vよりローラ抵抗値Rを算出した。表中には、そのローラ抵抗値の平均値の常用対数値を用いて示している。

[0092]

(ローラ抵抗値の環境依存性の測定)

図6に示す装置を各測定環境に置き、印加電圧1000Vのもとで、10C相対湿度15%(LL条件)あるいは32.5C相対湿度90%(HH条件)の条件下でローラの電気抵抗値 $R(\Omega)$ を測定し、 $\Delta 1og_{10}R=1og_{10}R$ (10C相対湿度15%) $-1og_{10}R$ (32.5C相対湿度90%)の式に従い、環境依存性を算出した。なお、表中には、その常用対数値を用いて示している。この値が1.7を越えると好ましくない。

[0093]

(ローラ抵抗値の周ムラ)

図6に示す装置を用い、温度23℃、相対温度55%雰囲気下で、芯金の両端に500gずつの荷重Fをかけ、アルミドラムを回転数30rpmで回転させることで導電性ローラを回転させた状態で、1000Vの印加電圧をかけたとき、

1周内の周むら((周方向の電気抵抗の最大値/周方向の電気抵抗の最小値)の 比率)を求めた。周むらは1.0~1.3、より好ましくは、1.0~1.2、 さらに好ましくは、1.0~1.15であるのが良い。

[0094]

(連続通電時の抵抗上昇)

[実施例1~7]、[比較例1~6]

23 C、相対温度 55 %の環境下で、ローラ抵抗値 $[\Omega]$ の測定時と同様の状態で、ローラに 100 O V の定電圧を 96 時間連続印加した。このときの、電圧印加直後のローラ抵抗値 R(t=0) と、 96 時間印加後のローラ抵抗値 R(t=96 h r.) の値を上記と同様にして測定し、これらの値を用いて連続通電時の抵抗上昇量: $\Delta \log_{10} R(t=96-0h r.)$ $[\Omega] = \log_{10} R(t=96h r.)$ $-\log_{10} R(t=0)$ を計算した。数値は表 $1\sim 2$ 中に示す。尚、アルミドラムの回転数が 30 r p m,径が 30 m m ϕ のため、回転時の線速度は 94 m m 2 /分となる。

[0095]

(面内むら)

導電性ベルトの面内むらの測定は、上記導電性ベルトの体積固有抵抗値の測定において、1本のベルト内で得られた20点の体積固有抵抗値について、その最大値を最小値で除した値を計算し、それを表3、表4中に記載した。これにより、実施例・比較例中のいずれのベルトも、むらがほとんどなく非常に均一であることがわかる。他方、カーボン導電のベルトでは、この値が2から10程度、大きいものでは、100程度になることもあり得る。

[0096]

(圧縮永久ひずみ)

上記で得られた導電性ローラを10mm幅で端面に平行にカットした試験片を用いて、JIS K6262に記載の加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの永久ひずみ試験方法に従い、測定温度70℃、測定時間22~24時間、圧縮率25%で測定した。この圧縮永久ひずみの値が30%を越える場合は、ローラになったときの寸法変化が大きくなりすぎて実用に適さなくなる可能性が高い。

[0097]

(感光体汚染試験)

実施例1~実施例7、比較例1~比較例6においては、以下の方法で試験した

ヒューレットパッカード社製のLaser Jet4050型レーザービームプリンタのカートリッジ(カートリッジタイプ C4127X)にセットされている感光体に、実施例・比較例の加硫ゴムスラブシートを押しつけた状態で、32.5℃,相対温度90%の条件下で2週間保管する。その後、感光体から加硫ゴムスラブシートを除去し、当該感光体を用いて上記プリンターにてハーフトーンの印刷を行い、印刷物に汚れが出るかどうかを次の基準で調査した。

〇:印刷物を目で見る限り汚染なし

△:軽度の汚染(5枚以内の刷り込みにより、目で見て判らない程度にまでとれる使用上問題ない汚染)

×:重度の汚染(5枚以上刷り込んでも、印刷物を目で見て異常が判る汚染) 尚、実施例8,9、比較例7,8の導電性ベルトについては、得られた導電性 ベルトの切片と、富士ゼロックス株式会社製のレーザービームプリンタDocu Print 180及び、それのカートリッジ(商品コード CT350035)にセットされている感光体を用い、上記と同様にして評価した。但し、保管条件は、45℃,相対湿度80%とした。

[0098]

(硬度の測定)

導電性ローラについて、JIS K6253に記載のタイプEデュロメータを 用いて500gの荷重をかけたもとでの硬度を測定した(デュロメータE硬度) 。但し、ソリッドローラについては、荷重を1000gとした。

[0099]

表1、表2に示すように、実施例1~7の導電性ローラは、所要の1相の第1 非連続相に解離可能な塩を偏在させているため、いずれも電気特性に優れると共 に移行汚染等の問題も生じなかった。特に、電気抵抗の環境依存性が小さい上に 、連続通電時の抵抗上昇も少なかった。また、発泡ローラとしても通電時の抵抗 上昇が小さく、良好であった。

[0100]

一方、比較例1は解離可能な塩を配合しなかったため体積固有抵抗値、及び、ローラ抵抗値が高すぎた。比較例2、3は連続相に解離可能な塩が偏在されたため連続通電時の抵抗上昇が大きく不適であった。比較例4、5は1相の系で解離可能な塩を用いたため連続通電時の抵抗上昇が大きく不適であった。比較例6は、連続相に、ほぼ絶縁であるEPDMを用いたため、体積固有抵抗値、及び、ローラ抵抗値が高く本発明の範囲外のローラである。また、EPDMとEO-PO-AGE共重合体との相容性が悪いため、周むらも非常に大きくなっている。

[0101]

また、上述した図2は、実施例2を原子間力顕微鏡(AFM)式の走査型プローブ顕微鏡(SPM)において位相モードで観察したモルフォロジーであった。また、比較例3のモルフォロジー(1辺10μm)を図7に示す。比較例3は1つの連続相と1つの非連続相からなり、解離可能な塩は連続相に偏在させたものである。

[0102]

さらに、図8は、実施例1と比較例2の連続通電時の抵抗変化を示している。 横軸を通電時間、縦軸をローラ抵抗値とした。実施例1と比較例2では初期状態 でのローラ抵抗値はほぼ同等であるが、図8に示すように、連続通電により比較 例2は抵抗が著しく上昇するのに対して、実施例1はごくわずかに上昇するのみ であった。

[0103]

次に、導電性ベルトの実施例8、9、比較例7、8について説明する。

表3、表4に記載の各配合材料を上述した方法によりタンブラー、2軸押出機を用いて配合、混練した後に、樹脂用の押出成形機により押出して、内径168mm、平均厚み0.25mm、幅350mmの中間転写ベルト用の導電性ベルトを作製した。評価結果及び上記したベルトとしての各種評価を表3、表4に示す。また、〔表1〕、〔表2〕中の値と同様にして測定して求めた各ポリマーTg〔℃〕についてもあわせて表中に示す。

[0104]

【表3】

	1g(C)	薬品群細(薬品名 or 商品名)	メーカー	実施例8 実施例9	実施例9
熱可類性エラストマー	-28	-56 <. \$7 V>P90BD	東洋紡績像	100	100
五.		1956-t" 3 (1971/401/97/14CR) /31"			
樹脂型帯電数止剤電剤	19-	IRGASTAT P16	チパ・スペ シャゲティ・ケミカBズ (85)	9	
4 1		1950A-L' A (1971ADA9>XBACA) 431"		1.5	
樹脂塑養電防止剤電剤2	-43	-43 A-VAPP NC6321	三种化成工繁徽		90
¥1		1994-E. X (1978-1019-X84-10) 431-			1.6
アジピン酸以外系化が準電付与剤		サンコノーバ-2882-20R	川米化学工業額		
塩1					
log ₁₉ R1				9.6	
log ₁₉ RZ				3.4	13.4
logie R3					,
log ₁₀ R2-log ₁₀ R1				4.4	2.7
华镁固有抵抗值(0100V)				9.6	8.8
体積固有抵抗值環境依存性				1.4	1.6
連続通戦時の抵抗上昇				0.36	0.32
面内むら				1.03	<u>.</u>
高米存的效权				0	c

[0105]

【表4】

	(C)	東品群期 (東品名 or 商品名)	-ダーメ	EIEMT	15.数例8
熱可塑性エラストマー	-28	-56 A. M. V.P80BD	東神林 東	<u>00</u>	2
塩.		19594-E' X (1978-tax 2578-16) 431"			0.5
樹脂型青電防止剤電剤	19-	IRGASTAT P16	FA" - XA" 34 15-1 - 5:38 X" (88		
171		1996-t' x (19784019784-8) 121			
樹脂型帶電防止剤電剤2	-43	-43 A. VX991 NC6321	三群化成工業額		
1		19794-E' X (1978/10/97/10/27/10/2) 131"			
「アジビン産エステル系イヤン準電付与剤		サンコノール0861-10R	川光元争工業額	2.5	
141				(0.6)	
logie Ri					
logio RZ				13.4	, 2:
logio R3				-	
10g1g R2-10g1g R1					
体積固有抵抗値(®100V)				8.1	8.7
体積固有抵抗值環境依存性				1.1	1.8
達佛通電時の抵抗上昇				1.15	0.98
面内むら				1.04	1.03
蘇光体污染試験				×	0

[0106]

(実施例8、9)

非連続相を構成するポリマーとして本発明で用いる様な陽イオンと陰イオンに解離可能な塩との親和性が非常に高いポリエチレンオキサイドブロックナイロン12共重合体や、ポリエーテルエステルアミド共重合体からなる樹脂型帯電防止剤を用い、これに陽イオンと陰イオンに解離可能な塩であるリチウムービス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを偏在させた。連続相としてポリエーテルからなるソフトセグメントとポリエステルからなるハードセグメントから構成されるポリエステル系熱可塑性エラストマーを用いた。リチウムービス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの濃度が5wt%となるような上記の樹脂型帯電

防止剤とのマスターバッチを作製し、それを用いた。尚、比較例8のデータ中のR2の値や組成物の体積固有抵抗値が、それなりに低い値を示していることから、これら実施例で用いた熱可塑性エラストマー(ペルプレン)は、本発明で用いる塩とはそれなりの親和性を有することがわかる。

[0107]

(比較例7、8)

比較例7は、リチウムービス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドをアジピン酸ジブトキシエトキシエチルに20wt%溶解したものを、ポリエステル系熱可塑性エラストマー(ポリエーテルーポリエステルブロック共重合体ペルプレンP90BD)に配合して用いた。塩の量は0.5重量部とした。比較例8はリチウムービス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを低分子量のポリエーテル化合物や低分子量極性化合物からなる媒体を用いずにポリエステル系熱可塑性エラストマー1相中に直接分散させて用いた。

[0108]

樹脂型帯電防止剤1は、ポリエチレンオキサイドブロックナイロン12共重合体を主成分とする。樹脂型帯電防止剤2は、ポリエーテルエステルアミド共重合体を主成分として含んでいる。

[0109]

(体積固有抵抗值環境依存性)

導電性ベルトの実施例・比較例について、10℃相対湿度15%(LL環境)と、32,5℃相対湿度90%(HH環境)の環境下においても、上記と同様にして、100V印加時の導電性ベルトの体積抵抗率を測定した。

そして、体積抵抗率の環境依存性: $\Delta \log_{10} \rho_V (\text{LL-HH}) [\Omega.cm] = 1$ $\log_{10} \rho_V (10^\circ\text{C}, 15\%\text{rh.}) - \log_{10} \rho_V (32, 5^\circ\text{C}, 90\%\text{rh.})$ の式に従い、環境依存性の数値を計算し、その値を表3、表4に記載する。この値が1. 7を越えると好ましくない。

[0110]

23℃、相対温度55%の環境下で、体積固有抵抗値の測定時と同様の状態で 、厚み0.25mmの導電性ベルト内のある1点において、アドバンテストコー ポレーション社製のデジタル超高抵抗微小電流計R-8240Aを用いて、1000Vの定電圧を5時間連続印加した。このときの、電圧印加直後のベルトの体積固有抵抗値 $\rho_{\rm V}({\rm t=0})$ と、5時間印加後のベルトの体積固有抵抗値 $\rho_{\rm V}({\rm t=5hr.})$ の値を、上記と同様にして測定し、これらの値を用いて連続通電時の抵抗上昇量: $\Delta \log_{10} \rho_{\rm V}({\rm t=5-0hr.})$ $[\Omega \cdot {\rm cm}] = \log_{10} \rho_{\rm V}({\rm t=5hr.}) - \log_{10} \rho_{\rm V}({\rm t=0})$ を計算した。数値は表3、表4中に示す。

[0111]

表3、表4に示すように、実施例8、9は所要の1相の第1非連続相に解離可能な塩を偏在させているため、いずれも電気特性に優れると共に移行汚染等の問題も生じなかった。特に、電気抵抗の環境依存性が小さい上に、連続通電時の抵抗上昇も少なかった。

[0112]

一方、比較例7は、1相の系で解離可能な塩を用い、またかかる塩を低分子量極性化合物からなる媒体を用いて分散させたため連続時の抵抗上昇が非常に大きく、感光体汚染も生じ不適であった。比較例8は、連続通電時の抵抗上昇が大きく、環境依存性もやや大きかった。

[0113]

【発明の効果】

以上の説明より明らかなように、本発明の導電性部材の導電層は、連続相と1 相以上の非連続相とからなる相構造を有し、陽イオンと陰イオンに解離可能な塩 を非連続相に偏在させ、かつ、陽イオンと陰イオンに解離可能な塩を偏在させた 非連続相を構成するポリマーは、連続相を構成するポリマーよりも、陽イオンと 陰イオンに解離可能な塩との親和性を高くしている。このため、非連続相中での 塩の自由度を高め低い電気抵抗を維持しながら、電界を加えたときの塩の系外へ の流出を抑制できるため、塩の組成物外への移行や連続動電時の抵抗上昇等を防 ぐことができる。更には、塩が非連続相中に偏在するため温度や湿度等の環境の 影響も受けにくく、かつ、イオン導電によるため、電気抵抗のばらつきや電圧依 存性も小さい。

[0114]

また、電界をかけ続けても塩が移行して表面に出たり、抵抗値が上昇することが抑制されているため、導電性に優れた塩の使用が可能となり、導電性に優れた塩の少量の配合でも優れた導電性を得ることができる。よって、ブリード、ブルームや感光体汚染・移行汚染等の問題点を生じることもない上に、圧縮永久ひずみや硬度等の他の物性に及ぼす影響も極力低減することができる。

【図面の簡単な説明】

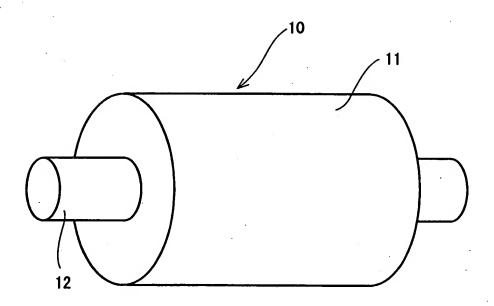
- 【図1】 本発明の第1実施形態の導電性ポリマーより形成した導電層を備えた導電性ローラの概略図である。
- 【図2】 上記導電層を形成する導電性ポリマー組成物の構造を示す模式図である。
- 【図3】 図2の導電性ポリマーの相構造(モルフォロジー)を示す図である。
- 【図4】 本発明の第2実施形態の導電性ポリマー組成物を用いて形成される導電性ベルトの概略図である。
 - 【図5】 第2実施形態の導電性ポリマー組成物の構造を示す模式図である
 - 【図6】 ローラ抵抗値等のローラの電気特性の測定装置の概略図である。
- 【図7】 比較例3の導電性部材を形成する導電性ポリマーの相構造(モルフォロジー)を示す図である。
- 【図8】 実施例1と比較例2のローラの連続通電時の抵抗変化を示すグラフである。

【符号の説明】

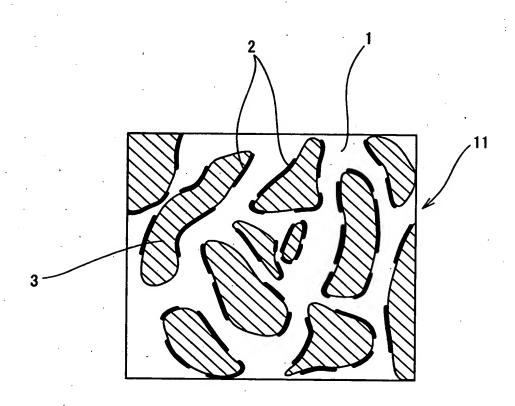
- 1、1'連続相
- 2, 2, 第1非連続相
- 3 第1非連続層
- 10 導電性ローラ
- 11、21 導電層
- 12 芯金

13 導電性ベルト

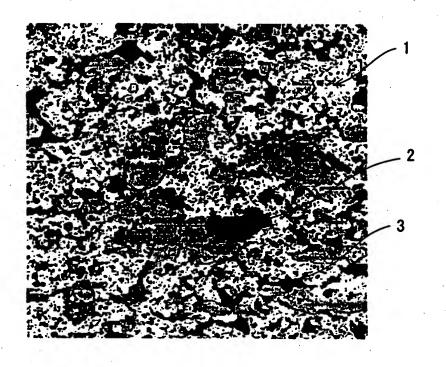
【書類名】 図面【図1】



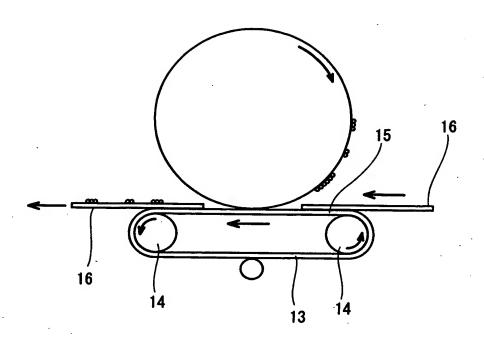
【図2】



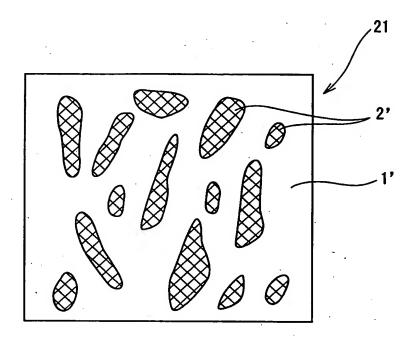
【図3】



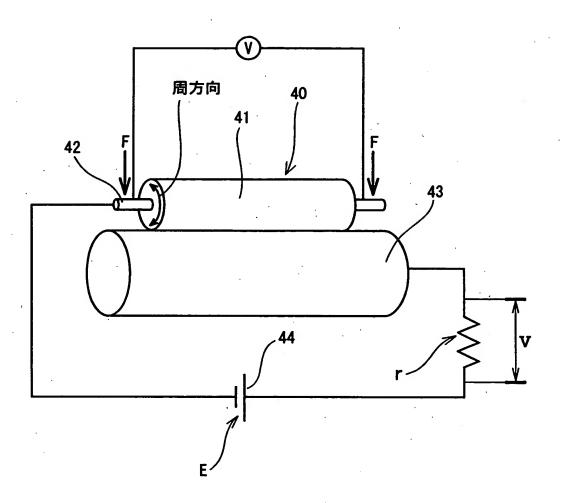
【図4】



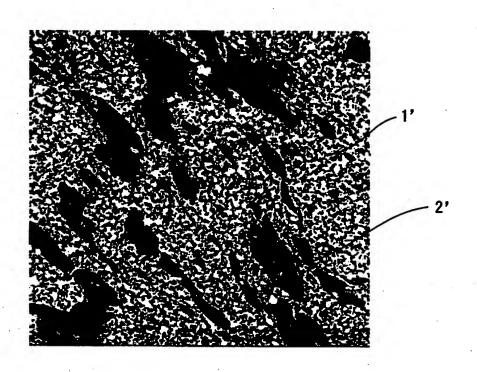
【図5】

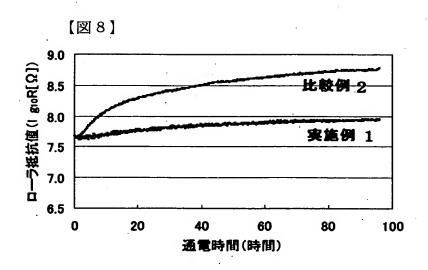


【図6】



【図7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像形成装置用の導電性ローラや導電性ベルトを充分に低い抵抗値を維持しながら、電気抵抗の環境依存性(温度依存性+温度依存性)を小さくし、かつ連続通電時の抵抗上昇を小さくする。

【解決手段】 画像形成装置用の導電性部材の導電層をイオン導電性添加塩を含む導電性ボリマー組成物から形成し、該導電性ポリマー組成物は連続相と1相または2相以上の非連続相とからなり、該連続相と非連続相とを海ー島構造となし、上記非連続相のうちの少なくとも1相は、陽イオンと陰イオンとに解離可能な塩を偏在させた第1非連続相とし、該第1非連続相を構成するポリマーは上記連続相を構成するポリマーよりも上記陽イオンと陰イオンとに解離可能な塩との親和性を高くし、塩の相外への移動を抑制している。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号

[000183233]

1. 変更年月日

1994年 8月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

氏 名

住友ゴム工業株式会社